

NON-CHROMIUM RUST-PREVENTIVE TREATING AGENT FOR ALUMINUM, RUST PREVENTIVE TREATING METHOD AND ALUMINUM PRODUCT SUBJECTED TO RUST PREVENTIVE TREATMENT

Publication number: JP2001303267

Publication date: 2001-10-31

Inventor: INBE TOSHIO; TAKAHASHI MASASHI; YAMAZOE KATSUYOSHI

Applicant: NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- international: C09D5/08; C23C22/34; C23F11/00; C09D5/08; C23C22/05; C23F11/00; (IPC1-7): C23C22/34; C23F11/00

- European: C09D5/08B2; C23C22/34

Application number: JP20000119081 20000420

Priority number(s): JP20000119081 20000420

Also published as:



US6419731 (B2)



US2001050029 (A)



CN1169886C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001303267

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-chromium rust-preventive treating agent for aluminum which is capable of obtaining sufficient corrosion resistance in spite of the non-chromium type rust-preventive treating agent and does not give rise to white rust in spite of use as, for example, a fin material of a heat exchanger, a rust-preventive treating method and aluminum products subjected to the rust preventive treatment. SOLUTION: The aluminum is treated by the non-chromium rust-preventive treating agent for aluminum having a concentration of a zirconium compound of 100 to 100,000 ppm in terms of zirconium, a fluorine ion concentration of 125 to 125,000 ppm, a non-volatile concentration of a water-soluble resin of 100 to 100,000 ppm and a concentration of aluminum salt of 10 to 10,000 ppm in terms of aluminum ion.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 6

【添付書類】

5 014

刊行物 6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-303267

(P 2001-303267 A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C23C 22/34		C23C 22/34	4K026
C23F 11/00		C23F 11/00	F 4K062

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全3頁)

(21) 出願番号	特願2000-119081 (P 2000-119081)	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成12年4月20日 (2000. 4. 20)	(72) 発明者	印部 俊雄 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社内
		(72) 発明者	高橋 正志 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社内
		(72) 発明者	山形 勝芳 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品

(57) 【要約】

【課題】 ノンクロム型防錆処理剤であっても十分な耐食性を得ることができ、たとえば熱交換器のフィン材として使用しても白錆が発生しない、アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品を提供する。

【解決手段】 ジルコニウム化合物の濃度がジルコニウムイオン換算で100～100000ppm、フッ素イオン濃度が125～125000ppm、水溶性樹脂の不揮発分濃度が100ppm～100000ppm、アルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm～10000ppmであるアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤で処理を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウム化合物、フッ素イオン、水性樹脂およびアルミニウム塩を含み、前記ジルコニウム化合物の濃度がジルコニウムイオン換算で100～10000ppm、前記フッ素イオン濃度が125～12500ppm、前記水性樹脂の不揮発分濃度が100ppm～10000ppm、前記アルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm～10000ppmであることを特徴とするアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤。

【請求項2】 前記ジルコニウム化合物が、フルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウムアンモニウムであるフルオロジルコニウム化合物から供給されることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤。

【請求項3】 前記水性樹脂が、処理皮膜の形成時にジルコニウム化合物および/またはアルミニウムと結合可能な官能基を有することを特徴とする請求項1または2記載のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のノンクロム防錆処理剤を用いて、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m²の量となるようにアルミニウム材を処理することを特徴とするアルミニウム用ノンクロム防錆処理方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載のノンクロム防錆処理剤によって防錆処理されたアルミニウム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミニウム材のノンクロム防錆処理に関し、特に、コイル状に巻かれたアルミニウムシートの処理に好適な、アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウム材あるいはアルミニウム合金材料の防錆は、従来、スプレーや浸漬法により反応型のクロメート処理剤やリン酸クロメート処理剤、あるいは塗布型のクロメート処理剤を使用して行っていた。これらクロメート処理剤については、皮膜量を低下させたり、有害な5価クロムを低毒性の3価クロムへ置換えるなどの手段で、環境に配慮したものが提供されているが、廃棄物処理の際に環境を汚染する可能性が常態とは言えない。

【0003】 一方、ノンクロム型の反応型処理剤および塗布型処理剤に関しては、例えば特公昭58-38997号公報にポリアクリル酸系樹脂とフッ化ジルコニウム酸を含有する酸性洗剤が開示されている。また、特開平4-232281号公報には、アニオン性ポリアクリルとポリアタリルアミドとの共重合体、フッ化ジルコ

ニウムアンモニウム化合物、および硝酸を含む水性酸性溶液が開示されている。さらに、特開平11-100954号公報には、水性フェノール樹脂と、Zr等の金属含有化合物と、シランカップリング剤と、フルオロ酸、りん酸、および/または酢酸とを含有する酸性処理剤が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記各公報に開示されたノンクロム型処理剤の耐食性は、いずれもクロメート型処理剤に及ばず、実用段階に達していなかった。したがって本発明の目的は、ノンクロム型防錆処理剤であっても十分な耐食性を得ることができ、たとえば熱交換器のフィン材として使用しても白錆が発生しない、アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤は、ジルコニウム化合物、フッ素イオン、水性樹脂およびアルミニウム塩を含み、ジルコニウム化合物の濃度がジルコニウムイオン換算で100～10000ppm、フッ素イオン濃度が125～12500ppm、水性樹脂の不揮発分濃度が100ppm～10000ppm、アルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm～10000ppmである。なお、上記フッ素イオンはフッ素化合物からのものと、フルオロジルコニウム化合物を使用する場合はそこからのもとの合計値である。

【0006】 上記ジルコニウム化合物としてはフルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウムアンモニウムの単独使用または2種の併用が可能である。また、上記水性樹脂は、処理皮膜の形成時にジルコニウム化合物および/またはアルミニウムと結合可能な官能基を有することが好ましい。

【0007】 本発明のノンクロム防錆処理方法は、上記防錆処理剤を用いて、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m²の量となるようにアルミニウム材を処理する。また、本発明の防錆処理されたアルミニウム製品は、上記各防錆処理剤のいずれかを使用し、ノンクロム防錆処理によって得られるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に述べる。本発明のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤は、既に述べた通りジルコニウム化合物、フッ素イオン、水性樹脂およびアルミニウム塩を含有する。

【0009】 上記ジルコニウム化合物は、フッ素イオンによってエッチングされたアルミニウム材（アルミニウム合金材を含む、以下同様）表面と結合して防錆層を形成し、さらに水性樹脂とも結合、硬化して強固な樹脂皮膜を形成する重要な成分である。このようなジルコニ

10

20

30

40

50

(3)

特願2001-303267

3

ウム化合物の例としてはフルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウム酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩、硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムを挙げることができ、これらは単独でも2種またはそれ以上でも使用することができる。防錆処理剤に含まれるジルコニウム化合物の好ましい濃度は、ジルコニウムイオン換算で100~100000ppm、さらに好ましくは1000~10000ppmである。濃度が100ppm未満では、耐食性および熱交換器フィン材へ適用する際の親水性膜への密着性が低下することがある。一方100000ppmを超えて含有させても、それ以上の性能アップは望めずコスト面で不利となる。

【0010】また、上記フッ素イオンは、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素酸ナトリウム等によって供給することができ、上記ジルコニウムイオン供給剤としてフルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウム酸アンモニウム等の含フッ素ジルコニウム化合物を使用した場合には、そこから一部供給される。防錆処理剤に含まれるフッ素イオンの好ましい濃度は、125~125000ppm、さらに好ましくは1250~12500ppmである。このフッ素イオン濃度は、防錆処理剤中で遊離状態にあるものをいい、フッ素イオン電極を有するメーターで濃度を測定することによって求められる。フッ素イオン濃度が125ppm未満では、アルミニウム材表面のエッチング量が不足し、十分な量の防錆皮膜を形成することができず、125000ppmを超えてもそれ以上の性能アップは望めずコスト面で不利となる。ジルコニウムとフッ素の比率は重量比でジルコニウム/フッ素=0.5~0.9が望ましい。さらに望ましくは0.6~0.8である。これより高くても低くても耐食性が悪くなる。

【0011】さらに上記水溶性樹脂は、処理皮膜の形成時にジルコニウム化合物および/またはアルミニウム基材と結合可能な官能基、たとえばカルボキシル基、水酸基、スルホン基、アミノ基を有することが好ましい。このような水性樹脂の例としては下記のものを挙げることができる。

【0012】(a) カルボキシル基および/または水酸基を含有する不飽和重合性水性高分子化合物、例えばポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン・ポリ(メタ)アクリル酸共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂を一部ケン化したポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、N-メチルアルコール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体の重合体。

【0013】(b) カルボキシル基および/または水酸基を含有する天然性高分子化合物またはその誘導体。例

えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)等のセルロース誘導体、メチルセルロース誘導体、およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩。

【0014】(c) 水性ポリエステル樹脂、例えば、ポリエステル樹脂中の水酸基をトリメリット酸の無水物とハーフエステル化反応させ、残ったカルボン酸基をアミン等で中和し、水性化したもの、また、ポリエチレングリコールを多量基酸と反応させ、ポリエステル樹脂を水性化したもの。

【0015】(d) 水性エポキシ樹脂、例えば、脂肪族多価アルコールのジまたはポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸ジグリシジルエステル、含窒素ヘテロ環を含むエポキシ化合物等の水溶性エポキシ樹脂類、水または水と有機溶剤の混合液に乳化剤を加え、エポキシ樹脂を分散乳化させたり、エポキシ樹脂を変性することによって、水に溶解または分散乳化させた水分散性エポキシ樹脂類。

【0016】(e) 水性ポリウレタン樹脂、例えば、分子中にアニオンまたはカチオン性基を導入して水性化したもの。ウレタンプレポリマーの末端イソシアネート基に重亜硫酸塩を付加させ、イソシアネート基をブロックするとともに、スルフォネートの親水性により水性化したもの。ウレタンプレポリマーをブロック剤で封鎖後、強制的に乳化分散したもの。

【0017】(f) 水性フェノール樹脂、例えば、フェノール、キシレノール、p-アルキルフェノール、p-フェニルフェノール、クロロフェノール、ビスフェノールA、フェノールスルホン酸、レゾルシン等のフェノール性水酸基を有するものと、ホルマリン、フルフラール等のアルデヒド類との重合体。これらは、一般にフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、レゾルシン樹脂等と呼ばれている。

【0018】(g) 水性アミノ樹脂、例えば、ノーブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂等のメラミン樹脂や、尿素樹脂等を水溶化したもの。

【0019】上記水溶性樹脂は、単独使用でも2種以上の併用でも良い。防錆処理剤に含まれる水溶性樹脂の好ましい濃度は、防錆処理剤中の不揮発分が100~100000ppm、さらに好ましくは1000~10000ppmである。この濃度が100ppm未満では耐食性および耐水性が不足することがあり、一方、10000ppmを超えても、これ以上の性能アップは望めず、経済的に不利となる。

【0020】本発明の防錆処理剤は、含有されるアルミニウム濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm

10

20

30

40

50

～10000ppmの範囲であることが好ましく、100～5000ppmであることがさらに好ましい。使用できるアルミニウム塩の例としては、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化アルミニウム、明礬、珪酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩、フルオロアルミニウム酸ナトリウム等のフルオロアルミニウム塩を挙げることができる。アルミニウムイオンが10ppm未満では、処理液膜の硬化反応が促進されずに耐食性が低下することがあり、10000ppmを超えると逆に処理液膜の硬化反応を妨害し、処理液中にスラッジを発生させることがある。

【0021】本発明の塗布型防錆処理剤においては、塗布後、乾燥するまでの間に、フッ素イオンがアルミニウム材をエッチングし、このエッチング面にジルコニウムが結合して防錆膜を形成し、ジルコニウムはさらに樹脂とも結合して樹脂皮膜を形成する。このとき、アルミニウム塩から供給されるアルミニウムイオンは、ジルコニウムの樹脂に対する反応性を促進するものと考えられ、その結果防錆皮膜の形成が容易となる。

【0022】また、ジルコニウム化合物を防錆成分とする塗布型防錆処理剤を硬化させて皮膜を形成する場合、水溶性樹脂とジルコニウムとは、互いに結びついて皮膜を形成するため、フッ素イオンだけが余って耐食性に悪影響を与える可能性がある。しかし一方で、処理剤中のフッ素イオン濃度が0かまたは少な過ぎると、アルミニウム材とジルコニウムとの反応が遅くなり、塗布型では十分な耐食性を得ることができない。本発明においては、アルミニウム塩を含有させてアルミニウムイオンを供給するため、防錆皮膜形成時には余分なフッ素イオンをアルミニウムイオンが捕捉してフルオロアルミニウムを形成する。その結果、耐食性が向上している可能性も考えられる。

【0023】本発明の防錆処理剤には、その他の添加物としてタンニン酸、イミダゾール等のアルミニウム・スラッジ防止用インヒビター、過酸化水素、キリブデン酸等の反応促進用酸化剤、金属鹽化物、フェノール樹脂等の樹脂硬化剤、安定剤のキレート剤等を適宜含有させることができる。

【0024】また、本発明のノンクコム防錆処理方法は、上記防錆処理剤を用いて、アルミニウム材シートやアルミニウム成形品に防錆皮膜を形成させるものである。アルミニウム材シートの例としてはコイル状に巻かれたプレコート材、アルミニウム箔がある。また、アルミニウム成形品の例としては飲料用等のアルミニウム缶、アルミニウムホイール等の鋳造品がある。

【0025】上記アルミニウム材シートを防錆処理するには、必要に応じて脱脂処理したアルミニウム材シートに、本発明の防錆処理剤を塗布する。塗布はバーコーターやロールコーターを使用することができる。あるいは、

防錆処理剤の入った槽に浸漬し、その後ロールで余分な処理剤を絞り取る方法もある。一方、アルミニウム成形物を処理するには、浴に浸漬させた後に遠心分離する方法、またはエアカーテン塗布が推奨される。なお、上記浸漬手段を採る場合、防錆処理剤中にはアルミニウム材からもアルミニウムイオンが供給されるため、補給液中のアルミニウム塩含有量を調整して上記濃度範囲を維持する必要がある。

【0026】防錆処理剤の塗布量は、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m²、好ましくは10～300mg/m²である。皮膜量が10mg/m²未満では耐食性および耐水性が不足し、一方、1000mg/m²を超えても、これ以上の性能アップは望まず、経済的に不利となる。防錆処理剤を塗布したアルミニウム材は、最後に70～150℃の温度で10秒～1分間乾燥させる。

【0027】上記の方法により防錆処理された本発明のアルミニウム製品は、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m²の防錆皮膜が形成されたものである。防錆処理したアルミニウム製品がシート材の場合は、これを親水化処理して熱交換器のフィン材等に好適に使用することができる。

【0028】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

防錆処理剤の調製

純水中に、フルオロジルコニウム酸をジルコニウムとして5000ppm、ポリアクリル酸を不揮発分として15000ppm、硝酸アルミニウムをアルミニウムイオンとして1000ppmそれぞれ含有するノンクコム塗布型防錆処理剤を調製した。

【0029】防錆処理

熱交換器フィン用のアルミニウム材(A1100)を用意し、まず、濃度1質量%の洗剤液(サーフクリーナー340、日本ペイント社製)を70℃で5秒間スプレーし、その後水洗、乾燥して脱脂処理した。次に、上記防錆処理剤をバーコーターで塗布し、120℃で20秒間焼き付けて、評価板を作成した。なお皮膜量は、バーコーターの標準塗布量を10とし、この塗布量を変えることで調整した。

【0030】評価方法

<塩水噴霧試験> JIS Z 2871に基づく5%塩水噴霧試験(360時間)を行い、試験後に処理面の錆発生率を調べた。下記表1に示した数値は、処理後表面の錆発生面積を目視で観察し、10段階評価(数値が高いほど錆発生率が少ない)したものである。

【0031】<耐塩試験> 温度50℃、湿度98%以上の雰囲気下で耐塩試験(360時間)を行い、試験後に処理面の錆発生率を調べた。下記表1に示した数値は、

(5)

特願2001-303267

8

処理板表面の錆発生面積を目視で概算し、10段階評価
(数値が高いほど白錆発生率が少ない)としたものであ
る。

【0032】 実施例2〜3、比較例1〜4

防錆処理剤に含まれるジルコニウム化合物の量、価
類、フッ化水素酸の量、水溶性樹脂の種類、量、アルミ

ニウム塩の種類、および量、またはジルコニウム皮膜量
を代えた以外は実施例1と同様にして評価板を作成して
評価を行った。これらの組成および評価結果を表1およ
び表2に示す。

【0033】

【表1】

成分	1	2	3	4	5	6	7	8
ジルコニウム 化合物	A	A	A	B	A	A	A	A
フッ化水素酸	3000	100	10000	3000	3000	3000	3000	3000
水溶性樹脂	D	D	D	E	D	D	D	D
添加剤	10000	100	10000	4000	10000	10000	10000	10000
評価値	F	F	F	G	F	F	F	F
評価値	1000	10	10000	100	1000	1000	1000	1000
評価値	-	-	-	-	1000	100	1000	100
評価値	100	10	1000	10	100	100	1000	100
評価値	10	10	10	10	10	10	10	10
評価値	10	10	10	10	10	10	10	10

※Aとして 40 Aとして

A→フッ化ジルコニウム、B→フッ化ジルコニウム、C→フッ化ジルコニウム、D→フッ化ジルコニウム、E→フッ化ジルコニウム、F→フッ化ジルコニウム、G→フッ化ジルコニウム

D→フッ化ジルコニウム、E→フッ化ジルコニウム、F→フッ化ジルコニウム、G→フッ化ジルコニウム

【0034】

【表2】

成分	1	2	3	4
ジルコニウム 化合物	-	A	A	G
フッ化水素酸	2500	3750	3750	5
水溶性樹脂	D	-	D	D
添加剤	15000	0	15000	15000
評価値	F	F	-	F
評価値	1000	1000	0	1000
評価値	-	-	-	-
評価値	-	-	-	-
評価値	0	100	100	100
評価値	1	1	1	1
評価値	1	1	1	1

【0035】 表1の結果から明らかなように、本実施例
の防錆処理剤によって処理した評価板は、塩水処理試験
により耐食性が高く、また耐塩試験により錆発生率が低

いことが示された。

30 【0036】

【発明の効果】 本発明の防錆処理剤は、アルミニウム塩
を含有させて防錆処理時にアルミニウムイオンが存在す
るようにしたため、ジルコニウムと樹脂との反応性が促
進され防錆皮膜の形成が容易となる。したがって、従来
のクロメート処理剤を代替できる耐食性および防錆性を
得ることができる。

【0037】 本発明の防錆処理剤により処理した本発明
のアルミニウム製品は、上記のとおりクロメート処理剤
に代替できるものであるため、多分野に適用することが
可能である。特に、熱交換器のフィン材等に使用され
る、コイル状に巻かれたアルミニウムシートの処理に最
適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4B025 AA09 AA22 BA01 B508 CA16
CA18 CA28 CA32 CA33 CA39
BA15 BA16
4B042 AA01 BA05 BA08 BA09 BC01
BC09 BC11 BC12 BC13 BC15
BC19 PA16 GA08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-303267

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C23C 22/34
C23F 11/00

(21)Application number : 2000-119081

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2000

(72)Inventor : INBE TOSHIO
TAKAHASHI MASASHI
YAMAZOE KATSUYOSHI(54) NON-CHROMIUM RUST-PREVENTIVE TREATING AGENT FOR ALUMINUM, RUST
PREVENTIVE TREATING METHOD AND ALUMINUM PRODUCT SUBJECTED TO RUST
PREVENTIVE TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-chromium rust-preventive treating agent for aluminum which is capable of obtaining sufficient corrosion resistance in spite of the non-chromium type rust-preventive treating agent and does not give rise to white rust in spite of use as, for example, a fin material of a heat exchanger, a rust-preventive treating method and aluminum products subjected to the rust preventive treatment.

SOLUTION: The aluminum is treated by the non-chromium rust-preventive treating agent for aluminum having a concentration of a zirconium compound of 100 to 100,000 ppm in terms of zirconium, a fluorine ion concentration of 125 to 125,000 ppm, a non-volatile concentration of a water-soluble resin of 100 to 100,000 ppm and a concentration of aluminum salt of 10 to 10,000 ppm in terms of aluminum ion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

NOTES *

and INPI) are not responsible for any
loss caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
exactly.

** shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

JMS

[in(s)]

in 1) The non chromium rustproofing agent for aluminum to which 100-100000 ppm and said
the ion concentration are characterized [the concentration of said zirconium compound /
concentration of 100 ppm ~ 100000 ppm and said aluminum salt] by being 10 ppm ~ 10000
by 125-125000 ppm and the nonvolatile matter concentration of said water soluble resin by
aluminum ion conversion by zirconium ion conversion including a zirconium compound, fluorine
water soluble resin, and an aluminum salt.

in 2) The non chromium rustproofing agent for aluminum according to claim 1 characterized
applying said zirconium compound from the fluoro zirconium compound which are fluoro
oric acid and fluoro zirconium ammonium.

in 3) The non chromium rustproofing agent for aluminum according to claim 1 or 2 to which
water soluble resin is characterized by having a zirconium compound and/or aluminum, and
minimable functional group at the time of formation of a processing coat.

in 4) The non chromium rust-proofing art for aluminum characterized by processing
aluminum material so that the amount of coats may turn into an amount of 10 ~ 1000 mg/m² by
aluminum conversion at any 1 term of claims 1-3 using the non chromium rustproofing agent of
publication.

in 5) The aluminum product in which rustproofing was carried out to any 1 term of claims 1-
the non chromium rustproofing agent of a publication.

[translation done.]

NOTICES *

and JP17 are not responsible for any
 errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So this translation may not reflect the original
 exactly.

** shows the word which can not be translated.
 the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention

[1] [0001] Especially this invention relates to the suitable non chromium
 rustproofing agent for aluminum for processing, the rust-proofing art, and the aluminum product
 which rustproofing was carried out of the aluminum sheet wound around the coiled form
 of non chromium rustproofing of aluminum material.

[2] [0002] [Description of the Prior Art] Rust proofing of aluminum material or an aluminum alloy ingredient
 conventionally performed by the spray or dip coating using the chromate treatment agent of
 action type, the phosphoric acid chromate treatment agent, or the chromate treatment
 it of a spreading mold. About these chromate treatment agent, although the amount of coats
 induced or what is means, such as transparent harmful hexavalent chromium to the chromium
 its toxicity, and considered the environment is offered. It cannot be said that there is no
 ability of polluting an environment in the case of waste treatment.

[3] [0003] On the other hand, about the reaction type processing agent of a non chromium mold,
 the spreading mold processing agent, the acidic cleaner which contains polyacrylic acid
 on resin, fluoro zirconic acid, etc., for example in JP 55-30397 B is indicated. Moreover,
 copolymer of an anionic poly acrylic and polyacrylamide, the zirconium fluoride ammonium
 bound, and the aqueous acidic solution containing a nitric acid are indicated by JP 4-
 281 A. Furthermore, the acid processing agent containing water-soluble phenol resin, metal
 salt compounds, such as Zn, a silane coupling agent, and a fluoro acid, phosphoric acid
 or an acetic acid is indicated by JP 11-103954 A.

[4] [0004] [Effects to be Solved by the Invention] However, no corrosion resistance of the non
 chromium mold processing agent indicated by each above-mentioned official report attained to
 the same mold processing agent, and had not reached a practical use phase. Therefore, the
 object of this invention is offering the non chromium rustproofing agent for aluminum, the rust-
 proofing art, and the aluminum product by which rustproofing's was carried out which can acquire
 excellent corrosion resistance even if it is a non chromium mold rustproofing agent, for example,
 a rust's does not generate even if it uses it as fin material of a heat exchanger.

[5] [0005] [Means for Solving the Problem] For 100-100000 ppm and fluoride ion concentration, 125-
 300 ppm and the nonvolatile matter concentration of water soluble resin is [the
 concentration of a zirconium compound / the concentration of 100 ppm ~ 100000 ppm and an
 ammonium salt of the non chromium rustproofing agent for aluminum of this invention] 10 ppm ~
 30 ppm in aluminum ion conversion at zirconium ion conversion including a zirconium
 bound, fluoride ion, water soluble resin, and an ammonium salt. In addition, the above-
 mentioned fluoride ion is total value with the thing from there, when using the thing and fluoro
 zirconium compound from a fluoro resin compound.

[6] [0006] [As the above-mentioned zirconium compound, the independent activity of fluoro zirconic
 acid and fluoro zirconium ammonium or two sorts of ammonium use are possible. Moreover, as

for the above-mentioned water soluble resin, it is desirable to have a zirconium compound
 and/or aluminum, and a considerable functional group at the time of formation of a processing
 coat.

[0007] Using the above-mentioned rustproofing agent, the non chromium rust-proofing art of
 this invention processes aluminum material so that the amount of coats may turn into an amount
 of 10-1000mg/m² by zirconium conversion. Moreover, either of each above-mentioned
 rustproofing agent is used for the aluminum product with which rustproofing of this invention was
 carried out, and it is obtained by non chromium rustproofing.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is stated to a detail. The non chromium
 rustproofing agent for aluminum of this invention contains a zirconium compound, fluoride ion,
 water soluble resin, and an ammonium salt as it was already described.

[0009] The above-mentioned zirconium compound is an important component which combines
 with the aluminum material (aluminum alloy material) is included it is the same as that of the
 following) front face etched with fluoride ion, forms a rust-proofing layer, combines also with
 water soluble resin, hardens further, and forms a firm resin coat. As an example of such a
 zirconium compound, lithium [of fluoro zirconic acid and fluoro zirconic acid], sodium,
 potassium, ammonium salt, sulfuric-acid zirconium, zirconium sulfate, zirconium-nitrate,
 zirconium nitrate, and zirconium fluoride and a carbonic acid zirconium can be mentioned, and
 even if these are independent, they can be used two sorts or more than it. 100-100000 ppm of
 desirable concentration of the zirconium compound contained in a rustproofing agent are 1000-
 10000 ppm still more preferably in zirconium ion conversion. The adhesion to a hydrophilic paint
 film in case concentration applies to corrosion resistance and heat exchanger fin material in less
 than 100 ppm may fail. On the other hand, even if it makes it contain exceeding 100000 ppm, an
 engine-performance rise beyond it cannot be desired, but becomes disadvantageous in respect
 of cost.

[0010] Moreover, the above-mentioned fluoride ion is supplied in part also from there, when it
 can supply with a hydrofluoric acid, ammonium fluoride, hydrofluoric-acid ammonium, a sodium
 fluoride, hydrofluoric-acid sodium, etc. and fluoride-containing zirconium compounds, such as
 fluoro zirconic acid and fluoro zirconic acid ammonium, are used as the above-mentioned
 zirconium ion supply agent. 125-125000 ppm of desirable concentration of the fluoride ion
 contained in a rustproofing agent are 1250-12500 ppm still more preferably. This fluoride ion
 concentration says what is in a free state in a rust-proofing treatment bath, and is called for by
 measuring a treatment bath etc. in the meter which has a fluoride ion electrode. Even if fluoride
 ion concentration runs short of the amounts of etching of an aluminum material front face, and
 cannot form sufficient quantity of a rust-proofing coat in less than 125 ppm but exceeds 125000
 ppm, an engine-performance rise beyond it cannot be desired, but becomes disadvantageous in
 respect of cost. As for the ratio of a zirconium and a fluoride, a zirconium / fluoride = 0.5-0.9 are
 desirable at a weight ratio. It is 0.5-0.8 still more desirably. Even if higher [than this] and low,
 corrosion resistance worsens.

[0011] As for the above-mentioned water soluble resin, it is still more desirable to have the
 functional group in which a zirconium compound and/or an ammonium base material, and
 association are possible, for example, a carboxyl group, a hydroxyl group, a sulfone radical, and
 an amine group at the time of formation of a processing coat. The following can be mentioned as
 an example of such aqueous resin.

[0012] (a) The polymerization object of acrylamide (meta) derivatives, such as the partial
 saturation polymerization nature viscosity high molecular compound containing a carboxyl group
 and/or a hydroxyl group, for example, the Pori (meta) acrylic acid, the Pori (meta) acrylic acid
 and (meta) an acrylic ester copolymerization object, a styrene Pori (meta) acrylic-acid
 copolymerization object, polyvinyl alcohol that supplied a part of polyvinyl acetate resin, a
 polyvinyl pyrrolidone, and N-methylolmethacrylamide.

[0013] (b) The nature nature high molecular compound containing a carboxyl group and/or a
 hydroxyl group, or its derivative. For example, celluloses, such as a carboxymethyl cellulose
 (CMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), hydroxypropylcellulose (HPC), methyl cellulose (MC), ethyl

these (EO), and ethyl hydroxyethyl cellulose (EHEC), methyl cellulose derivatives and those an salt, potassium salt, ammonium salt.

4] (c) What was made to carry out the half esterification reaction of the hydroxyl group in epoxy polyester resin, for example, polyester resin, to the anhydride of trimellitic acid, realized the carboxylic-acid radical which remained by the amine etc., and the aqueously-sized and the polyethylene glycol were made to react with polybasic acid, and aqueously-sized ester resin.

5] (d) The water-dispersed epoxy resins which made water dissolve or distributed emulsifying an emulsifier to the mixed liquor of water-soluble epoxy resins, water or water, and also solvents, such as an epoxy compound including all of an aqueous epoxy resin, for example, aliphatic series polyhydric alcohol, or poly glycidyl ether, dicarboxylic acid diglycidyl ether, and nitrogen-containing heterocycle, carrying out distributed emulsification of the epoxy resin, or denaturalizing an epoxy resin.

6] (e) What introduced and aqueously-sized the anion or the cationic radical in aqueous urethane resin, for example, a molecule. What was aqueously-sized by the hydrophilic property of urethane while making the bisulfite add to the end isocyanate radical of an urethane oligomer and blocking the isocyanate radical. What carried out emulsification distribution of urethane prepolymer temporarily after the blockade by the block agent.

7] (f) Aqueous phenol resin. For example, the polymerization object of what has phenolic vinyl groups, such as a phenol, a vinylol, p-alkylphenol, p-phenylphenol, chlorophenol, benzol A, phenolsulfonic acid, and resorcinol, and aldehydes, such as formalin and a furfural. Usually these are called phenol-formaldehyde resin, cresol formaldehyde resin, phenol furfural resin, resorcinol resin, etc.

8] (g) Aqueous amino resin. For example, the thing which made aqueous melamine resin, as n-butylated melamine resin and isobutylated melamine resin, a urea-resin, etc.

9] An independent activity or two or more sorts of concomitant use are sufficient as the re-mentioned water soluble resin. 100-100000 ppm of nonvolatile matters in a rustproofing agent of the desirable concentration of the water soluble resin contained in a rustproofing agent 1000-10000 ppm still more preferably. Even if corrosion resistance and a water resisting property may be insufficient for this concentration by less than 100 ppm and it exceeds 100000 ppm on the other hand, an engine-performance rise beyond this cannot be desired, but becomes disadvantageous economically.

10] As for the rustproofing agent of this invention, it is desirable that the range of the concentration of the aluminum salt to contain is 10 ppm ~ 10000 ppm in aluminum ion version, and it is still more desirable that it is 100-5000 ppm. As an example of the aluminum which can be used, fluoro aluminum salts, such as aluminumates, such as an aluminum nitrate, aluminum sulfate, aluminum fluoride, an aluminum oxide, alum, aluminum silicate, and a sodium nitrate, and fluoro aluminum acid sodium, can be mentioned. When corrosion resistance may without promoting the hardening reaction of a processing coat for aluminum ion by less than 100 ppm and it exceeds 10000 ppm, the hardening reaction of a processing coat is blocked at use, and a sludge may be generated in processing liquid.

11] In the spreading mold rustproofing agent of this invention, after spreading before drying, the ion etches aluminum material, a zirconium combines with this etching side, a rust-proofing layer is formed, it combines also with resin further and a zirconium forms a resin coat. Its time, it is thought that the aluminum ion supplied from an aluminum salt promotes the activity over the resin of a zirconium, and, as a result, formation of a rust-proofing coat comes easy.

12] Moreover, when stiffening the spreading mold rustproofing agent which uses a zirconium compound as a rust-proofing component and forming a coat, since water soluble resin and a zirconium are connected mutually and form a coat, as for a complementary, only fluoride ion may have an adverse effect on corrosion resistance, however, one side --- the fluoride ion contribution in a processing agent --- 0 --- or if too low, the reaction of aluminum material and zirconium cannot become slow and corrosion resistance sufficient in a spreading mold cannot required. In this invention, in order to make an aluminum salt contain and to supply aluminum

ion, at the time of rust-proofing coat formation, aluminum ion catches excessive fluoride ion, and fluoro aluminum is formed. Consequently, possibility that corrosion resistance is improving is also considered.

[0023] The rustproofing agent of this invention can be made to contain suitably resin curing agents, such as oxidizers for reaction acceleration, such as inhibitor for aluminum sludge prevention, such as a tannic acid and an imidazole, a hydrogen peroxide, and a molybdic acid, a metallic oxide, and phenol resin, the chelating agent for bath stability, etc., as other additives.

[0024] Moreover, the non chromium rust-proofing art of this invention makes a rust-proofing coat form in an aluminum material sheet or aluminum mold goods using the above-mentioned rustproofing agent. There are the preprotecting agents and aluminum foil which were wound around the called form as an example of an aluminum material sheet. Moreover, as an example of aluminum mold goods, there are casts, such as aluminum cans, such as a bevel vase, and an aluminum wheel.

[0025] In order to carry out rustproofing of the above-mentioned aluminum material sheet, the rustproofing agent of this invention is applied to the aluminum material sheet which carried out cleaning processing if needed. Spreading can use a bar coating machine and a roll coater. Or it is immersed in the bath containing a rustproofing agent, and there is also the approach of squeezing out an excessive processing agent with a roll after that. On the other hand, in order to process an aluminum moldings, after making it immersed in a bath, the approach of carrying out centrifugal separation or air curtain spreading is recommended. In addition, since aluminum ion is supplied also from aluminum material into a rust-proofing treatment bath when taking the above-mentioned immersion means, it is necessary to adjust the aluminum salt content in makeup liquid, and to maintain the above-mentioned density range.

[0026] The coverage of a rustproofing agent --- zirconium conversion --- the amount of coats --- 10 ~ 1000 mg/m² --- it is 10 ~ 300 mg/m² preferably. Even if the amount of coats runs short of corrosion resistance and water resisting properties in less than two 10 mg/m² and exceeds 1000 mg/m² on the other hand, an engine-performance rise beyond this cannot be desired, but becomes disadvantageous economically. Finally the aluminum material which applied the rustproofing agent is dried for [10 seconds ~] 1 minute at the temperature of 70-150 degrees C.

[0027] As for the aluminum product of this invention by which rustproofing was carried out by the above-mentioned approach, 10-1000mg/the rust-proofing coat of m² is formed for the amount of coats by zirconium conversion. When the aluminum product which carried out rustproofing is a web material, hydrophilization processing can be carried out and this can be used suitable for the fin material of a heat exchanger etc.

[0028] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely.

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely.

[0029] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely.

[0030] The assessment approach JIS 5a salt spray test (360 hours) based on J27 was performed, and the rust incidence rate of a processing plate was investigated after the trial. The numeric value shown in the following table 1 estimates and carries out ten-step assessment (there are so few white rust incidence rates that a numeric value is high) of the rust generating area of a processing plate front face visually.

[1] The humidity resistance test (300 hours) was performed under the humidity resistance > temperature of 50 degrees C, and the ambient atmosphere beyond humidity 92%, and the incidence rate of a processing plate was investigated after the trial. The numeric value in the following table 1 estimates and carries out ten-step assessment (there are so few rust incidence rates that a numeric value is high) of the rust generating area of a processing plate front face visually.

[2] It evaluated by creating an assessment plate like an example 1 except having replaced the class of the amount of the zinc compound contained in examples 2-3, the example a comparison - 4 rustproofing agent, a class, the amount of a hydrofluoric acid, the class of a soluble resin, an amount, and aluminum salt and the amount, or the amount of zinc compound. These presentations and an assessment result are shown in a table 1 and a table 2.

table 1

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-1	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-2	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-4	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-5	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-6	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-7	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-8	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-9	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-10	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-11	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-12	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-13	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-14	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-15	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-16	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-17	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-18	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-19	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-20	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

1000: 1000

1000: 1000

1000: 1000

1000: 1000

1000: 1000

table 2

試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2-1	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-2	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-4	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-5	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-6	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-7	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-8	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-9	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-10	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-11	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-12	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-13	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-14	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-15	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-16	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-17	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-18	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-19	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2-20	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

[5] By salt water processing trial, corrosion resistance was high and, as for the assessment processed by the rustproofing agent of this example, it was shown by the humidity stance test that a rust incidence rate was low so that clearly from the result of a table 1.

[6] act of the invention] Since an aluminum salt is made to contain and it was made for aluminum ion to intervene at the time of rustproofing, the reactivity of a zinc compound and resin is noted and it becomes easy to form [of a rust-proofing coat] the rustproofing agent of this invention. Therefore, the corrosion resistance and rust-proofing nature which can substitute for conventional chromate treatment agent can be obtained.

[7] Since the aluminum product of this invention processed by the rustproofing agent of this invention is that for which a chromate treatment agent can be substituted as above-mentioned, ally it can be applied to a field. It is the best for the processing of the aluminum sheet and around the coiled form especially used for the fin material of a heat exchanger etc.

